EXPOSÉ

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. EUGÈNE CAVENTOU

A L'APPUI

DE SA CANDIDATURE A L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE

(Section de Pharmacie)

PARIS

IMPRIMÉ CHEZ A. PILLET FILS AINÉ

5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870



EXPOSÉ

DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

D

M. EUGÈNE CAVENTOU

A L'APPUI

DE SA CANDIDATURE A L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE (Section de Pharmacie)

I

TRAVAUX AFFÉRENTS A LA PHARMACOLOGIE ET A LA CHIMIE APPLIQUÉE

1º Recherches sur le Caïl-cédra.

Thèse soutenue à l'École supérieure de pharmacie le 18 août 1849 pour obtenir le diplôme de pharmacien de 1^{re} classe.

Le sujet de cette thèse a pour but l'étude chimique de l'écorce du caïl-cèdra, arbre originaire du Sénégal et surnommé par les habitants du pays Quinquina du Sénégal. En poursuivant ce travail, l'auteur espérait rencontrer un succédané des quinquinas dont la pénurie était si grande à cette époque, que l'on craignait de voir disparaître ce précieux médicament. On indique dans ce premier aperçu analytique les principales substances qui entrent dans la composition de l'écorce du caïl-cédra, et en particulier la substance amère, principe neutre de nature résinoïde, désignée sous le nom de caïl-cédrin.

2º Étude chimique du Caïl-cédra

Mémoire inséré dans le Journal de Pharmacie, T. xxxIII, 1858.

Ce mémoire est consacré à l'étude complète de l'écorce de caïlcédra et de son principe amer. En voici les conclusions :

- 1° L'écorce de caîl-cédra renferme un principe amer qui paraît représenter les vertus fébrifuges de l'écorce; en effet, essayé à l'Hôtel-Dieu par le docteur Moutard-Martin, il a paru posséder des propriétés fébrifuges réelles; mais il existe en si faible quantité (0,80 centigr. environ par kilogr.) que son exploitation serait impossible et son prix plus élevé que celui du sulfate de quinine, en admettant qu'il possédât un pouvoir antipériodique égal à celui de ce dernier, ce que l'expérience n'a pas encore démontré.
- $2^{\rm o}$ Le caïl-cédrin peut être remplacé par l'extrait aqueux du caïl-cédra.
- 3° Des essais nombreux faits à l'hôpital de Gorée prouvent que cet extrait a produit quelques guérisons, mais il a surtout rendu des services comme adjuvant du sulfate de quinine.
- 4° L'auteur a proposé l'emploi d'un extrait alcoolique, obtenu en traitant l'extrait aqueux par l'alcool à 26°; après l'évaporation de l'alcool, il reste un extrait concentré d'un beau rouge, amer et as-

tringent, qui ne doit renfermer que les substances actives de l'écorce, et dont l'efficacité doit être beaucoup plus grande que celle de l'extrait aqueux.

Le caïl-cedrin ne contient pas d'azote, l'analyse a donné les résultats suivants :

| Carbone | | | | | | | | | | | | 64,9 |
|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------|
| Hydrogène | | | | | | | | | | | | 7,6 |
| Oxigène | | | | | | | | | | | | |

L'écorce de caîl-cedra contient en outre une grande quantité de matière colorante rouge, soluble dans l'eau et une très-faible quantité d'une huile essentielle, concrète douée d'une odeur aromatique particulière assez agréable.

3º Mémoire sur le Carapa touloucouna

Inséré dans le R'pertoire de Pharmacie, T. xv, 1859.

Ce mémoire contient un résumé d'histoire naturelle concernant les végétaux divers qui constituent la famille des cédrelacées, ainsi que les caractères qui doivent servir à distinguer le carapa de la Guyane de celui du Sénégal.

L'auteur donne ensuite l'analyse chimique de l'écorce du carapa touloucouna, originaire du Sénégal; il prouve qu'elle doit son amertume à un principe amer de même nature que le caïlcédrin, auquel il a donné le nom de touloucounin. Ce principe amer, d'apparence résineuse, diffère du caïl-cédrin par son insolubilité dans l'éther et par la propriété remarquable de former, lorsqu'il est légèrement humecté, une magnifique couleur bleue sous l'influence

de quelques acides, mais principalement de l'acide sulfurique monohydraté.

Le touloucounin ne contient pas d'azote l'analyse a donné les résultats suivants :

| Carbone | | | | | | | | | | | | | | 60,58 |
|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|--|---|-------|
| Hydrogène | | | | | | | | | | | | | , | 6,94 |
| Oxygène . | | | | | | | | | | | ٠ | | , | 32,48 |

L'auteur a en outre étudié les autres matières qui entrent dans la composition de cette écorce, et en particulier une matière colorante rouge insoluble, analogue au rouge cinchonique, dont elle diffère cependant par la manière dont elle se comporte avec l'émétique et la colle animale.

4º Étude sur l'écorce de Carapa de la Guyane

Mémoire inséré dans la Revue coloniale de 1860.

Ce mémoire renferme l'analyse de l'écorce du carapa guyanensis. L'auteur fait voir qu'elle contient un principe amer, neutre, incristallisable, ayant une grande analogie avec les principes amers des écorces du caïl-cédra et du carapa du Sénégal, dont cependant il doit être distingué par des propriétés particulières indiquées dans le mémoire. Ainsi le principe amer ne possède pas la propriété de bleuir avec les acides, comme le fait le touloucounin.

On sait que Pétroz et Robinet ont publié, il y a fort longtemps, l'analyse d'une écorce de carapa de la Guyane; mais il est plus probable que ces chimistes ont eu entre les mains une variété de quinquina. Dans une partie de son mémoire qui n'a pas été publiée, mais qui se trouve déposée dans les archives du minis-

tère de la marine, l'auteur appuie cette opinion sur les faits suivants :

- 1º Le peu de ressemblance des écorces;
- 2° La différence dans les résultats analytiques ;
- 3° La propriété remarquable que possèdent seules, jusqu'à présent, les écorces de quinquina, de dégager de magnifiques vapeurs pourprées lorsqu'on les chauffe dans un tube, propriété signalée par Pétroz et M. Robinet comme appartenant à l'écorce qu'ils ont analysée, et que l'auteur n'a point retrouvée dans celle qui fait l'objet de ce mémoire.

5º Étude sur les vins de l'Algérie, en collaboration avec M. le Professeur Bouchardat.

Mémoire publié dans le Recueil de la Société impériale et centrale d'agriculture de France, 1861.

Ce travail, fait en collaboration avec M. le professeur Bouchardat, indique pour chaque vin la densité, la quantité d'alcool, d'eau, d'extrait, de crème de tartre, et l'acidité représentée par un poids d'acide sulfurique saturant exactement la quantité d'oxyde de potassium nécessaire pour neutraliser le vin lui-même. Les auteurs ont cherché à constater la présence de la glycérine et de l'acide succinique dans les extraits des vins d'Algérie. On sait, par les belles expériences de M. Pasteur, que ces deux corps sont, avec l'alcool et l'acide carbonique, des produits constants de la fermentation du sucre.

Voici comme exemple de la marche des opérations suivie dans

cette étude, l'analyse d'un vin blanc récolté à Médeah, en 1858. Tous les chiffres indiqués se rapportent au litre.

Vin blanc (1858)

| Densité, | 1014,0 |
|--|------------|
| Alcool en volume | 127, cc. |
| Acidité du vin, poids de l'acide sulfurique correspondant. | 4,96 gram. |

Pour neutraliser $10^{\infty}\,\mathrm{de}$ vin, il a fallu de solution titrée de potasse caustique :

1º 54,5 divisions.

2° 54 —

3° 54 —

Ce qui correspond, en poids, pour la moyenne, à 0,04968 grammes d'acide monohydraté, et donne pour le litre, 4,968 grammes.

| Alcool en poids | | | | 100, gr96 |
|---------------------------|--|--|--|-----------|
| Extrait du vin par litre. | | | | 54,6140 |
| Eau | | | | 844, gr64 |
| Crème de tartre | | | | 4. gr254 |

Pour neutraliser la potasse dissoute dans 82°, il a fallu pour 10° de cette solution:

Ce qui correspond, en poids, pour la moyenne, à 0.15686 de potasse contenue dans les cendres de l'extrait. 0.15686 de potasse correspondent à 0.62722 de crème de tartre, soit 1.25444 par litre.

La saveur de ce vin est à la fois sucrée, aromatique et acide; il est probable qu'il a été mal gouverné, mais qu'il provient d'un bon cépage qui peut fournir un excellent vin. On a analysé à l'aide de ce procédé 19 échantillons de vins rouges et blancs, récoltés par différents producteurs de l'Algérie, en 1838, 1839 et 1860, voici le résumé de quelques analyses.

VINS ROUGES

| Densité | THIBARINE (1860) 992gr,000 | BIRKADEM (1860) 989gr,000 | BOUDZAREAH (1858) 992***,000 | EL-ACHOUR (1860) 993gr,000c.c |
|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Alcool en volume | 126c.c | 1260.0 | 95c.c | 119 |
| Acidité du vin Poids de l'acide | | 120 | 530.0 | 119 |
| sulfurique correspondant | 38r,174 | 3gr,266 | 4gr,136 | 6gr,210 |
| | COMPOSITION | EN MILLIÈMES. | | |
| Alcool en poids | 100sr,170 | 100gr,170 | 75gr,520 | 94gr,600 |
| Extrait | 32gr,000 | 28gr,880 | 22gr,000 | 39gr,600 |
| Eau | 859gr,830 | 858gr,360 | 894gs,480 | 858gr,800 |
| Crème de tartre | 0sr,978 | 2gr,710 | 0gr,954 | 5gr,060 |
| | | | | |
| | VINS F | BLANCS | | |
| | MEDEAH (1860) | DAMIETTE (1858) | BOUDZAREAH (1859) | EL-ACHOUR (1858) |
| Densité | 985gr,000 | 9805,000 | 997gr,000 | 98781,000 |
| Alcool en volume | 127c.c | 1380 € | 123c.c | 116c.e |
| Acidité du vin Poids de l'acide | | | | |
| sulfurique correspondant | 0sr,400 | 4gr,640 | 3gr,450 | 3gr,490 |
| | COMPOSITION | EN MILLIÈMES. | | |
| Alcool en poids | 100sr,96 | 109gr,71 | 97gr,78 | 92#1,22 |
| Extrait | 24gr,40 | 17gr,20 | 31gr,16 | 16gr,36 |

Conclusions. — 1° Vins ordinaires. — La production des vins ordinaires a une très-grande importance pour l'Algérie, qui importe annuellement plus de 300,000 hectolitres de vin et 20,000 hectolitres d'eau-de-vie.

863sr,04

16r,24

Grème de tartre.....

863gr,09

18r,57

868gr,06

3gr,44

Sous ce rapport, l'Algérie peut arriver à se suffire à elle-même, mais les plus grandes difficultés ne consistent pas dans l'extension

878gr,42

1gr,68

à donner aux vignobles; les plus sérieuses se rapportent à la conduite des vins.

2° Vins de liqueur. — Les vins de liqueur de l'Algérie ont fait concevoir de grandes espérances; ils ont en effet pour eux le climat; ils contiennent, le plus souvent, plus de 15 pour 100 d'alcool, principe éminemment favorable à leur conservation, aussi sont-ils beaucoup plus faciles à gouverner. Il suffit, pour que la production prenne une grande extension, d'obtenir des cépages des contrées qui les produisent, et d'imiter les procédés de fabrication consacrés par le temps.

Les auteurs ont fait suivre ces conclusions de quelques conseils propres à obtenir de l'amélioration dans la fabrication des vins de l'Algérie.

6º Sur la composition de 40 échantillons des vins de l'Algérie ayant figuré à l'Exposition de Londres de 1862.

Mémoire inséré dans le Recueil de la Société impériale et centrale d'agriculture de France, année 1863.

Ces analyses ont été faites dans les mêmes conditions que celles des vins précédents (page 8). L'auteur donne pour chaque vin :

1° La densité à la température de 15 à 20 degrés ; 2° la quantité d'alcool en poids et en volume ; 3° le poids de l'extrait ; 4° la quantité d'eau ; 5° la quantité approximative de crème de tartre ; 6° l'acidité du vin rapportée à celle de l'acide sulfurique, comme terme de comparaison.

Voici, du reste, l'exposé succint des procédés suivis pour faire les analyses.

1º Densité.

La densité a été prise avec l'appareil de Gay-Lussac, à la température de 15 à 20 degrés.

2º Acidité du vin.

L'acidité du vin n'est pas facile à préciser, car elle est due à plusieurs acides, tels que l'acide tartrique, l'acide acétique, peutêtre l'acide malique; n'existe-t-il pas aussi un peu d'acide succinique? Soit que l'on choisisse l'un ou l'autre de ces acides pour
type, on ne peut arriver à des chiffres exacts, leur capacité de
saturation étant différente: il faudrait donc connaître, pour représenter l'acidité d'un vin, la quantité exacte de chaque acide contenu
dans le vin; mais cette détermination, ordinairement longue et
difficile, n'est pas nécessaire quand on ne fait pas une analyse de
tous les éléments qui constituent un vin. Il suffit de rapporter
l'acidité du vin à la capacité de saturation d'un acide connu, l'acide
sulfurique par exemple, c'est ce qui a été fait.

Ainsi, dans les chiffres donnés plus bas, en indiquant, par exemple, 4 gr. 34 c. d'acide sulfurique, cela signifie que 1 litre de vin analysé, est acide, comme le seraient 4 gr. 34 c. d'acide sulfurique monohydraté, étendu de la quantité d'eau nécessaire pour avoir le volume de 1 litre.

Pour faire cette opération, on a pris 10 centimètres cubes de vin qui ont été neutralisés exactement, en y versant goutte à goutte une solution titrée de potasse caustique, à l'aide d'une burette graduée dont chaque division représente 1/10 de centimètre cube. Comme on s'était rendu compte, par des essais préalables, de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser une division de la solution de potasse caustique, une simple multiplication suffisait pour trouver le poids d'acide sulfurique corres-

pondant à l'acidité de 1 litre de vin. En effet, si pour neutraliser 10 centimètres cubes d'un vin, il est nécessaire d'employer 35 divisions de la solution de potasse caustique, il suffit de multiplier 0, 00124 par neuf, (0, 00124 étant le poids d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser une division de la solution de potasse caustique), le produit de cette multiplication qui est 0,0434, exprime le poids de l'acide sulfurique nécessaire pour représenter l'acidité de 10 centimètres cubes de vin; multipliant ce dernier chiffre par 100 on a le poids d'acide sulfurique correspondant à l'acidité de 1 litre de vin.

3° ALCOOL.

Pour connaître le volume d'alcool absolu contenu dans 1 litre de vin, on prend un volume déterminé de ce dernier, on en distille la moitié, puis le produit de la distillation est ramené au volume primitif en y ajoutant de l'eau distillée. Plongeant alors dans ce mélange le pèse-alcool de Gay-Lussac, on a évalué le volume pour 100 d'alcool absolu, en tenant compte de la température et en faisant les corrections nécessaires pour mesurer à 15 degrés centigrades le volume d'alcool contenu dans le mélange. En multipliant par 10 le chiffre obtenu, on a le volume d'alcool absolu existant dans un litre de vin. Ce volume étant connu, il est facile d'en déduire son poids à l'aide de la formule $\frac{P}{V} = D$. Comme on sait que la densité de l'alcool est égale à 0, 795, en multipliant cette densité par le volume, on a le poids de l'alcool cherché.

4° Extrait du vin.

Le poids de l'extrait du vin a été calculé en prenant 1/2 litre de vin qui a été évaporé au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que la capsule, pesée de temps à autre, ne perde plus de son poids. Comme la capsule avait été pesée vide, en déduisant son poids de celui de la capsule pleine, la différence donne le poids de l'extrait contenu dans 1/2 litre de vin, partant du litre de vin.

5° L'EAU.

Le poids de l'eau contenue dans un litre de vin s'obtient facilement une fois que l'on connaît le poids du volume d'alcool, celui de l'extrait et celui du litre de vin essayé. Il suffit d'additionner les deux premiers poids ensemble et d'en retrancher la somme du poids du litre de vin, la différence donne la quantité d'eau qui y existe.

6° CRÈME DE TARTRE.

La crème de tartre a été dosée en évaluant la quantité de potasse trouvée dans l'incinération de l'extrait de vin. Pour arriver à ce résultat, la potasse a été dissoute dans un volume déterminé d'eau distillée; puis, prenant 10 centimètres cubes de cette dissolution, on l'a neutralisée en y versant goutte à goutte une solution titrée d'acide sulfurique monohydraté à l'aide d'une burette graduée. Connaissant le poids d'acide sulfurique correspondant à chaque division de la burette, on a déduit, à l'aide d'une proportion, le poids de la potasse contenue dans 1 centimètre cube. Pour connaître le poids total de la potasse, il n'y avait plus qu'à multiplier ce chiffre par le nombre de centimètres cubes d'eau distillée employés à dissoudre la potasse répandue dans les cendres de l'extrait.

Ayant évalué la potasse contenue dans l'extrait, on en déduit la quantité de crème de tartre, à l'aide d'une proportion.

7º GLYCÉRINE, ACIDE SUCCINIQUE

Dans cet essai, on n'a pas cherché la glycérine dans chaque espèce

de vin séparément, on s'est contenté d'en constater la présence dans les extraits de quelques vins. Le procédé consiste à laver l'extrait de vin avec un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce que l'extrait ne cède plus rien à ce dissolvant; la glycérine et l'acide succinique doivent se trouver ainsi séparés de l'extrait. On fait évaporer le mélange d'alcool et d'éther, et on neutralise le produit restant par de l'eau de chaux; on évapore de nouveau au bain-marie, ensuite sous la machine pneumatique, et, lorsque toute l'eau est évaporée, on reprend l'extrait liquide qui reste dans la capsule par le même mélange d'alcool et d'éther, qui dissout alors la glycérine et laisse le sel de chaux. On a opéré de la sorte sur les extraits provenant de 4 litres de différents vins, et on a obtenu environ une vingtaine de grammes d'un liquide sirupeux, jaunâtre, se dissolvant bien dans l'eau et pas sant à la distillation dans le vide vers la température de 200 degrés environ.

L'analyse a donné les résultats suivants :

| $Exp\'erience.$ | Théorie. | | | | | | |
|-----------------|-----------|-------|--|--|--|--|--|
| Carbone 40, | Carbone | 39,13 | | | | | |
| Hydrogène 8,96 | Hydrogène | 8,69 | | | | | |

Quoique les nombres donnés par l'expérience soient un peu élevés, ils ne laissent cependant pas de doute sur la nature du corps cherché.

L'acide succinique combiné à la chaux ne se dissout pas dans le mélange d'alcool et d'éther. Pour isoler cet acide, on dissout le sel de chaux dans l'eau et on y verse goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de chaux qui se dépose, et l'acide succinique reste en dissolution dans l'eau, on filtre, puis on agite cette solution avec de l'éther, qui dissout l'acide; on laisse reposer, on décante la couche éthérée et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : l'acide succinique se dépose sous forme de cristaux.

Les chiffres donnés se rapportent tous au litre. Enfin des vins ayant paru sucrés d'une manière anormale, la présence du sucre a été constatée dans quelques uns d'entre eux, et les quantités de sucre trouvées, ont été indiquées au paragraphe spécial à chacun d'eux.

RÉSUMÉ DE QUELQUES ANALYSES

VINS ROUGES

| MILIANA (1858) | GUYOTVILLE (1861) | ORAN (1868) | TLEMCEN (1860) | |
|-------------------|---|--|--|--|
| 1007gr,000 | 1006**,000 | 1003*r,000 | 1005gr,000 | |
| 1470 € | 110c.c | 1380.0 | 122c.e | |
| 4gr,210 | 6sr,300 | 48r,340 | 6gr,320 | |
| COMPOSITION | EN MILLIÈMES. | | | |
| 116gr,86 | 87gr,45 | 1098r,71 | 96sr,99 | |
| 45gr.00 | 32gr,50 | 38gr,50 | 25gr,00 | |
| 845sr,04 | 886gr,05 | 854gr,79 | 883gr,01 | |
| 4gr,87 | 5gr,42 | 1cr,26 | 5gr,85 | |
| | (1858) 1007er,000 147c c 4gr,210 COMPOSITION 116er,86 45er,00 845er,04 | (1858) (1861) 1007er,000 1000er,000 147e c 110e.c 4er,210 6er,300 COMPOSITION EN MILHÈMES. 116er,86 87er,45 48er,00 32er,50 845er,04 880er,05 | (1858) (1861) (1868) (1868) (1868) (1867) (1868) (1867),000 (1003**,000) (1003**,000) (147.0° t) (100.0° t) (1 | |

VINS BLANCS

| | EL-HADYAR (1855) | MEDEAH (1858) | BOUGIE (1860) | AFFREVILLE (1859) |
|---|---------------------|------------------|------------------|----------------------|
| Densité | 995gr,000 | 1012gr,000 | 1001#r,000 | 1036#r,000 |
| Alcool en volume | 182c.c | 455c.c | 100c.c | 135c.c |
| Acidité du vin.—Poids de l'acide sulfurique correspondant | 1sr,980 | 4gr,340 | 4gr,580 | 4sr,710 |
| | COMPOSITION | EN MILLIÈMES. | | |
| Alcool en poids | 144gr,69 | 123gr,22 | 79gr,50 | 407gr,32 |
| Extrait | 22gr,50 | 60gr,00 | 15gr,00 | 115gr,00 |
| Eau | 827gr,81 | 828gr,78 | 906sr,50 | 843gr,68 |
| Crème de tartre | 3gr,03 | 36r,17 | 2gr,00 | 78r,64 |
| Sucre | n n | 35gr,70 | 39 39 | 7781,00 |

Si maintenant on jette un coup d'œil d'ensemble sur les vins qui viennent d'être examinés, on peut dire : les vins rouges sont, en général, dans un état de conservation beaucoup meilleur que ceux qui ont été précédemment analysés; plusieurs d'entre eux peuvent satisfaire à une consommation locale avantageuse; mais il est probable qu'ils ne pourraient être exportés qu'en ayant recours à un vinage sagement dirigé.

Aucun d'eux ne sort de la catégorie des vins communs; si on voulait chercher à obtenir des produits de qualité supérieure, les cépages qu'on pourrait essayer avec le plus de chance de succès seraient ceux qui fournissent les meilleurs vins de Porto, et peut-tre aussi quelques-uns de ceux qui donnent les vins de Médoc ou de Saint-Émilion.

Parmi les vins blancs, s'il en est quelques-uns qui sont mal conditionnés et qui renferment des proportions de sucre vraiment exagérées, il en est d'autres qui pourraient supporter la comparaison avec les meilleurs produits similaires.

Il semble qu'on doit s'attacher à produire surtout les vins capables d'être appréciés immédiatement par le commerce, parce qu'ils se rapprochent de ceux qui sont recherchés dans les pays de grande consommation.

C'est ainsi que le marsala s'est facilement substitué au madère et sera de jour en jour plus recherché.

Quelques-uns des vins blancs de l'Algérie pourront facilement rivaliser avec lui; en adoptant les plants et les procédés œnologiques d'Alicante, de Malaga, on pourra produire, dans cette colonie, des vins qui entreront bien dans la grande consommation.

Les vins muscats qu'elle produit aujourd'hui n'ont déjà à redouter aucune comparaison.

II

TRAVAUX DE CHIMIE

7º Sur les bromures d'éthyle bromés. Transformation de l'alcool en glycol.

On connaissait par les belles recherches de M. Regnault les relations d'isomérie qui existert, d'une part, entre les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle, et de l'autre, entre le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) et ses dérivés chlorés. Dans ce mémoire l'auteur a étudié les relations moins connues qui existent entre les composés bromés correspondants, et il a été conduit à des résultats qui paraissent dignes d'attention au point de vue de l'histoire générale des corps isomères.

En chauffant vers 170° dans des tubes scellés un mélange d'éther bromhydrique et de brome, on a séparé du produit de la réaction

deux composés définis:

1° Le bromure d'éthyle bromé C2H4BrBr bouillant entre 110 et 112°, isomère du bromure d'éthylène C2H4Br² et du bromure d'éthylidène, ce dernier ne pouvant distiller sans décomposition, ainsi que l'a constaté M. Wurtz.

Le second est le bromure d'éthyle bibromé C²H³Br².Br, identique avec le bromure d'éthylène bromé C²H³Br.Br² décrit par M. Wurtz.

Il en résulte que pour les bromures l'isomérie ne se remarque que pour le premier terme C²H⁴Br², et pour le terme suivant C²H³Br³, ces deux séries convergent en une seule.

Le bromure d'éthyle bromé C°H'Br.Br, soumis à l'action de l'acétate de potassium, donne une certaine quantité d'acétate éthylénique qui, saponifié par la baryte, a donné du glycol identique au glycol ordinaire.

Cette réaction est intéressante, 1° en ce qu'elle fait voir, que dans le cas actuel, la différence de l'arrangement moléculaire des bromures ne peut résister à l'affinité prépondérante du brome pour un métal; 2° en ce qu'elle permet de passer par une série de transformations régulières de l'alcool au glycol.

(Répert. de la Soc. chimique, 3º sér., année 1861. - Répert. de Pharm., t. XVIII, 1861.)

8° Sur le bromure de butylène bibromé et ses isomères, et sur un nouvel hydrogène carboné.

On sait que lorsqu'on décompose la vapeur d'alcool amylique par la chaleur, en la faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit divers hydrogènes carbonés qui peuvent être facilement convertis en bromures, en leur faisant traverser une couche de brome. On a remarqué qu'il se formait en même temps un bromure cristallisé renfermant 4 équivalents de brome et que les expériences de l'auteur tendent à faire considérer comme un produit de substitution du bromure de butylène, C'4H'Br'Br'2.

Les recherches faites pour déterminer la nature de ces cristaux n'ayant pas donné de résultats bien nets, l'auteur a cherché à

résoudre cette question en instituant des expériences nouvelles. Ces recherches ont eu pour objet :

1º La préparation du bromure de butylène et de ses dérivés bromés; l'auteur a fait ainsi connaître les composés suivants :

C⁴H⁸Br² par KOH donne C⁴H⁷Br butylène bromé. Bromure de butylène.

C4H7Br plus 2Br — C4H7Br.Br2 bromure de butylène monobromé.

C⁴H⁷Br, Br² par KOH — C⁴H⁶Br² butylène bibromé.

C4H6Br2 plus 2Br — C4H6Br2.Br2 bromure de butylène bibromé.

 $2^{\rm o}$ La préparation du carbure d'hydrogène C'Hé et de ses composés bromés :

Cet hydrocarbure a été obtenu par l'action de l'éthylate d'oxyde de sodium sur le butylène bromé

$$C^4H^7Br + \frac{C^2H^5}{Na}O = NaBr + \frac{C^2H^5}{H}O + C^4H^6$$
.

Cet hydrocarbure nouveau, qui appartient à la série C°H²ⁿ—², et auquel l'auteur donne le nom de crotonylène pour rappeler ses liens de parenté avec l'acide crotonique C'H°O², se combine énergiquement avec le brome, en formant deux composés, l'un liquide, le dibromure C'H°Br², l'autre solide, C'H°Br⁴.

De l'ensemble des quelques faits observés, il résulte que les bromures cristallisée ne possèdent pas de propriétés identiques et que, jusqu'à ce qu'une étude plus complète soit faite, il est permis de considérer ces composés comme isomériques entre eux, isomérie d'ailleurs trés-faible et dont on a maintenant un grand nombre d'exemples dans la science.

(Bulletin de la Soc. chimique, 1863.)

9º Note sur quelques bromures et sur un hydrogène carboné nouveau de la formule CºH²n-² de la série hexylique.

Le but principal de ce travail a été d'obtenir l'hydrogène carboné C°H¹º homologue supérieur du crotonylène et du valérylène.

« Dans un intéressant travail sur les huiles de pétrole d'Amérique, MM. Pelouze et Cahours ont indiqué ces derniers comme renfermant une assez grande quantité d'hydrure d'hexyle. C'est à cette source que l'auteur a puisé les matériaux du travail dont il indique ici les premiers résultats.

« L'action de la solution alcoolique concentrée de potasse sur le bromure d'hexylène C°H''Br² est très-vive; il perd HBr, et après les rectifications convenables, on obtient l'hexylène bromé C°H''Br; c'est un liquide limpide, jaune ambré, d'une odeur peu agréable, et dont le point d'ébullition se trouve situé entre 135 et 140 degrés.

« Si on met en contact 1 équivalent d'hexylène bromé et 2 équivalents de brome, la combinaison se fait avec une telle énergie, que l'hexylène bromé doit être mis dans de la glace, et le brome ajouté goutte à goutte. Il se forme, dans ce cas, du bromure d'hexylène monobromé C°H''Br.Br². C'est un liquide lourd, coloré par un peu de brome qu'on lui enlève en l'agitant avec une solution aqueuse faible de potasse. On peut le distiller dans le vide, il passe entre 125 et 135 degrés; peu coloré au moment de la distillation, il brunit promptement à l'air, sans répandre de vapeurs acides.

« La solution alcoolique concentrée de potasse agit avec une extrême énergie sur le bromure d'hexylène monobromé; il se dépose une grande quantité de bromure de potassium, et, après rectifications, on obtient un liquide qui, distillé dans le vide, passe depuis 45 jusqu'à 83 degrés. Le brome combiné aux liquides passant vers 50 et vers 80 degrés dans le vide a été dosé, mais le premier contient encore un peu trop de brome pour répondre à la formule C°H°Br, et le second n'en contient pas assez pour que ce soit l'hexylène bibromé C°H°Br². Quoique je n'aie pas eu assez de bromure d'hexylène monobromé à ma disposition pour isoler complétement et prouver de suite l'existence de ces deux corps bromés, je crois néanmoins pouvoir avancer, d'après mes dosages, que dans l'action de la potasse sur le bromure d'hexylène bromé C°H¹Br.Br², elle enlève tantôt HBr pour former l'hexylène bibromé C°H¹Br², tantôt deux fois HBr pour former le corps C°H¹Br, ce que je me propose de confirmer prochainement.

« Quand on chauffe en vase clos, de 140 à 160 degrés, de l'hexylène bromé C°H"Br, et une solution alcoolique concentrée de potasse, cette dernière enlève encore H Br, et l'on obtient un hydrogène carboné nouveau, homologue supérieur de l'acétylène et répondant à la formule C°H°. C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, distillant entre 80 et 85 degrés. La densité de vapeur a été trouvée égale à 2,7938; la théorie indique 2,8372.

« On voit que cet hydrogène carboné, que j'appellerai hexoylène, est isomère avec le diallyle, ce dernier distillant à 59 degrés. Il sera intéressant de voir si cette isomérie se poursuivra jusqu'au bout, et si les combinaisons dans lesquelles on pourra faire entrer l'hexoylène seront isomères ou identiques avec celles que M. Wurtz a obtenues avec le diallyle.

(Extrait des comptes rendus, août 1864.)

10º Mémoire sur la cinchonine

En collaboration avec M. WILLM.

- « Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution saturée et froide de permanganate de potassium à une solution, également froide, de sulfate de cinchonine additionnée d'acide sulfurique, la décoloration est instantanée, et il se dépose de l'hydrate de peroxyde de manganèse. Cette réaction a été continuée jusqu'à ce que la décoloration du permanganate ne se produisit plus qu'après quelques minutes. Pour atteindre ce terme, il faut employer environ poids égaux de sulfate de cinchonine et de permanganate.
- « Quelque soin qu'on prenne pour refroidir le mélange, il se produit toujours un dégagement d'acide carbonique vers le milieu de la réaction. Mais, dans les conditions où on a opéré, jamais on a pu observer la formation d'ammoniaque ou d'acide azotique.
- « La réaction produite ne peut pas se formuler nettement, elle est trop complexe. Les principaux produits de la réaction sont : 1° un composé indifférent, s'unissant soit aux bases, soit aux acides, mais sans donner de composés bien définis, nommé cinchoténine; 2° un acide bien cristallisé désigné sous le nom d'acide carboxycinchonique; 3° une substance réduisant le tartrate cupropotassique.
- « Mais, indépendamment de ces produits d'oxydation, on a obtenu une base particulière, différente de la cinchonine, dont la composition est exprimée par la formule C°H²Az²O; elle diffère donc de la cinchonine par H² en plus, si l'on admet pour la cinchonine la formule C°H²Az²O généralement adoptée. C'est pour cette raison qu'elle a été désignée sous le nom d'hydrocinchonine. Cette formule a été établie par une série d'analyses faites tant sur

la base libre que sur son chloroplatinate. En même temps, on a soumis à l'analyse la cinchonine qui a servi de point de départ.

| | Hydi | ocinchonin | ie. | | Cinchonine | | |
|-----------|-------|------------|-------|-------|------------|-------|--|
| | _ | ~ | | | | | |
| | I. | II. | III. | I. | II. | III, | |
| Carbone | 77,48 | 77,27 | 77,42 | 77.70 | 77,75 | 77,79 | |
| Hydrogène | 8,60 | 8,30 | 8,22 | 7,74 | 7,82 | 7,69 | |

« Cette base se distingue de la cinchonine en ce qu'elle n'est attaquée que lentement à froid par le permanganate. C'est ce qui permet de supposer qu'elle existe toute formée dans les écorces de quinquina. On soupconnaît depuis longtemps que la cinchonine pouvait être un mélange, et M. Hlasiwetz avait émis le premier cette idée, sans pouvoir la prouver, se basant surtout sur les divergences que présentent les analyses de cinchonine faites par les différents auteurs. Du reste, les propriétés de la cinchonine et de l'hydrocinchonine sont tellement rapprochées, qu'il n'a pas été possible d'en opérer la séparation par les moyens ordinaires. Il faut détruire la cinchonine pour mettre l'autre base en liberté. Il est remarquable de voir un composé plus hydrogéné que la cinchonine résister davantage aux agents d'oxydation.

«L'hydrocinchonine fond à 268 degrés (non corrigé) et la ĉinchonine à 257 degrés. Elle dévie moins le plan de polarisation que la cinchonine : dans des conditions identiques elle déviait de + 10° 55′, et la cinchonine, de + 11° 48′; elle est insoluble dans l'eau. Un litre d'alcool à 90 centièmes en dissout, à 15 degrés, 7 gr. 25; à chaud, ils'en dissout beaucoup plus, qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles brillantes. Elle forme des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau, à saveur amère. Son chloroplatinate, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, se dépose en cristaux assez volumineux, brillants; il renferme C²ºH²ºAz²O.Pt ClºH².

« Cinchoténine. — C'est le produit d'oxydation le plus abondant. Elle renferme C¹sH²ºAz²O³ et se dépose de sa solution aqueuse bouillante en cristaux soyeux d'un blanc d'argent, peu solubles dans l'eau froide, et très-peu solubles dans l'alcool même bouillant. Elle est à peu près neutre aux réactifs colorés et se dissout aussi bien dans les acides que dans les alcalis; néanmoins elle est insoluble dans la potasse concentrée. Sa solution barytique l'abandonne complétement sous l'influence d'un courant d'acide carbonique.

« Elle est difficilement attaquée par le permanganate, même à chaud. Elle est dextrogyre, comme la cinchonine; elle a dévié le plan de polarisation de +6°, 5′, tandis que, dans les mêmes conditions, la cinchonine le déviait de +9 degrés. Elle forme un chloroplatinate cristallisé en longues aiguilles.

« Elle réduit à chaud la solution d'azotate d'argent, après y avoir produit un précipité blanc.

« Acide carboxycinchonique. — Ce composé, qui renferme C²¹H¹⁴Az² O⁴, résulte non-seulement d'une oxydation, mais d'une fixation de carbone; ce qui tend à le prouver, c'est que l'on n'observe point sa formation par une oxydation incomplète, elle paraît ne se produire qu'au moment où le dégagement d'acide carbonique est énergique; son rendement est très-faible. Cette fixation de carbone rappelle la formation d'acide benzoïque ou même d'acide phtalique réalisée récemment par M. Carius en oxydant la benzine.

« L'acide carboxycinchonique est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud; il cristallise en prismes anhydres, durs et brillants. L'alcool fort en dissout environ 1,8 pour 100 à froid, et un peu plus de 3 pour 100 à l'ébullition.

« C'est un acide bibasique formant avec les alcalis et la baryte des sels très-solubles et cristallisant mal. Le sel barytique renferme C H¹²Az²O⁴Ba″; le sel de cuivre C²¹H¹²Az²O⁴Cu″ forme un précipité d'abord amorphe et vert pâle, mais devenant rapidement cristallin

et d'un bleu foncé. Le sel d'argent $C^{2i}H^{i2}Az^2O^iAg^2$ forme un précipité cristallin très-stable.

« Cet acide se dissout également dans les acides chlorhydrique, sulfurique, etc., et forme avec le bichlorure de platine un cbloroplatinate cristallisé en larges lamelles jaune-orangé, peu solubles dans l'eau froide. Cette tendance basique rappelle la constitution des acides amidés.

« Quant à la matière réduisant la liqueur cupro-alcaline, elle n'a pas encore été isolée à l'état de pureté, mais on en poursuit l'étude; sa solution concentrée opère déjà la réduction à froid. C'est évidemment le produit d'une oxydation incomplète.

« Ces recherches sont continuées avec l'intention de les étendre à la quinine, dans le but de déterminer la constitution de ces alcaloïdes.»

(26 juillet 1869.)

11º Sur un iodure double de mercure et de cuivre

En collaboration avec M. WILLM.

Ce sel prend naissance, lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de cuivre, à une solution d'iodure double de mercure et de potassium, il se forme un abondant précipité, brun clair; par l'ébullition une grande quantité d'iode se dégage, et il se dépose peu à peu une poudre brune, qui devient d'un rouge magnifique par le refroidissement, et dont la couleur est plus foncée que celle du biiodure de mercure. Ce sel possède la propriété singulière de devenir brun-noir par la chaleur, et de reprendre la coloration rouge par le refroidissement; il renferme de l'iode, du mercure et du cuivre. Traité par une solution bouillante d'iodure de potassium, le mercure est enlevé à l'état de bijodure, il reste du protoiodure de cuivre, le mercure paraît donc exister, dans cette réaction à l'état mercurique, et le cuivre à l'état de cuprosum ; mais si l'on traite le même sel par l'ammoniaque, une partie du mercure est éliminé à l'état métallique, et l'on obtient une nouvelle combinaison cristallisée en belles aiguilles bleues, contenant de l'iode, de l'ammoniaque, du cuivre et du mercure. Dans cette réaction le mercure à son tour, joue le rôle de mercurosum et le cuivre celui de cupricum ; ces sels sont à l'étude. La combinaison rouge d'iodure de cuivre et de mercure, paraît répondre à la formule HgCu2I4.

(Présenté à la Société chimique. Janvier 1870.)

Indépendamment des travaux précédents, M. E. Caventou a rédigé pour le Dictionnaire de chimie pure et appliquée, publié sous la direction de M. A. Wurtz, membre de l'Institut, les articles suivants:

Acétylène.

Aconitine.

Alcaloïdes (généralités sur les Alcaloïdes naturels).

Allylène.

Anémonine.

Aricine.

Atropine.

Baumes (généralités sur les).

Bdellium.

Berbérine.

Bétuline. Brucine.

Caïl-Cédra.

Caïncétine.

Caïncique (acide).

Cantharidine. Carapa.

Cascarilline.

Chloroforme

Cidre.

Cinchonicine.

Cinchonidine.

Cinchonine.

Cocaïne.

Codéine.

Colchicine.

Copahu.

Cotarnine

Crotonylène.

Dambonite.
Daphnétine.

Daphnine.

Daturine. Delphine.

Digitaline.

Elléborine.

Emétine.

Ergotine.

Franguline.

Fraxine.

Furfurol.

Gentianine.

Hélénine. Hélicine.

Hygrine.

Hyoscyamine.

Igasurine.

Ilicine.

Iodoforme.

Ipomique (acide).

Morphine.

SOUS PRESSE

Narcéine.

Narcotine.

Nicotine.

Opium.

Phloridzine.